



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 13 882 A 1**

⑥ Int. Cl. 7:  
**G 01 N 27/403**  
G 01 N 27/407

⑳ Aktenzeichen: 100 13 882.9  
㉑ Anmeldetag: 21. 3. 2000  
㉒ Offenlegungstag: 4. 10. 2001

DE 100 13 882 A 1

㉑ Anmelder:  
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

㉒ Erfinder:  
Stahl, Roland, 71691 Freiberg, DE; Hoetzel,  
Gerhard, Dr., 70376 Stuttgart, DE; Neumann,  
Harald, Dr., Farmington Hills, .. US; Riegel, Johann,  
Dr., 74321 Bietigheim-Bissingen, DE; Diehl, Lothar,  
Dr., 70499 Stuttgart, DE

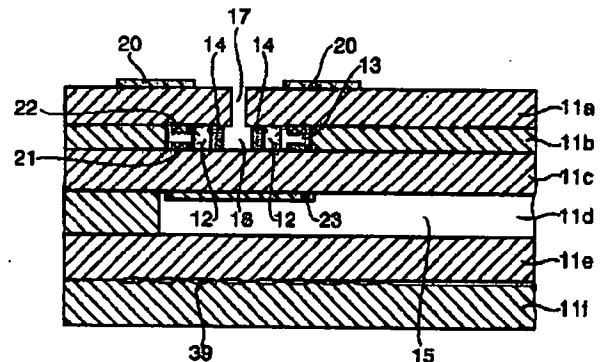
㉓ Entgegenhaltungen:  
DE 37 28 289 C1  
DE 198 05 023 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Sensorelement mit Vorkatalyse

㉕ Es wird ein Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungsmotoren beschrieben, das mindestens einen Meßgasraum (13) und mindestens eine Gaseintrittsöffnung (17), über die das Gasgemisch dem Meßgasraum (13) zuführbar ist, sowie mindestens eine zwischen Gaseintrittsöffnung (17) und Meßgasraum (13) angeordnete Diffusionsbarriere (12) beinhaltet. Die Diffusionsbarriere (12) weist mindestens einen Bereich (14, 14a, 16) auf, der ein katalytisch aktives Material zur Einstellung des Gleichgewichtes im Gasgemisch enthält und ist in einen grobporösen und einen feinporösen Abschnitt unterteilt.



DE 100 13 882 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Sensorelement eines Gassensors mit einem Mittel zur Vorkatalyse zur Bestimmung von Gaskomponenten in Gasgemischen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

## Stand der Technik

[0002] Amperometrische Gassensoren zur Bestimmung der Konzentration von Gasbestandteilen in den Abgasen von Verbrennungsmotoren werden üblicherweise nach dem sogenannten Grenzstromprinzip betrieben. Eine Grenzstromsituation wird jedoch nur dann erreicht, wenn die im Gassensor befindlichen elektrochemischen Pumpzellen in der Lage sind, den gesamten im Meßgas vorhandenen Gehalt des zu bestimmenden Gases (beispielsweise Sauerstoff) aus dem Meßgasraum des Gassensors abzupumpen. Dies muß im Falle eines sauerstoffabpumpenden Gassensors auch bei einem atmosphärischen Sauerstoffgehalt von ungefähr 20 Vol. % gewährleistet sein. Da die üblichen in Gassensoren zum Einsatz kommenden elektrochemischen Pumpzellen dafür keine ausreichende Pumpleistung aufweisen, wird zwischen der Gaseintrittsöffnung des Sensorelements und dem Meßgasraum, der die elektrochemische Pumpzelle beinhaltet, eine Diffusionsbarriere integriert. An dieser bildet sich bedingt durch die daran stattfindende Gasphasendiffusion ein Konzentrationsgradient zwischen externem Gasgemisch und der Gasatmosphäre des Meßgasraums aus. Dies hat zur Folge, daß auch andere Gasbestandteile des Gasgemischs der Diffusion unterliegen und sich aufgrund deren unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten eine in ihrer Zusammensetzung veränderte Meßgasatmosphäre im Meßgasraum des Sensorelements einstellt.

[0003] Dies wirkt sich vor allem nachteilig auf die Meßgenauigkeit von Lambdasonden aus, da diese bei einem Kraftstoffüberschuß im Abgas (fettes Abgas) deutlich abweichende Lambdawerte ermitteln. Die Ursache hierfür ist, daß der in einem fetten Abgas vorhandene Wasserstoff wegen seines kleinen Moleküldurchmessers eine sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeit aufweist und sich im Meßgasraum des Sensorelements anreichert. Wird das Abgas noch vor Eintritt in den Gassensor einer katalytisch aktiven Oberfläche ausgesetzt, so reagieren oxidierende Bestandteile im Abgas mit dem Wasserstoff und die Meßgenauigkeit der Abgassensoren verbessert sich merklich.

[0004] In der Patentschrift DE 37 28 289 C1 wird ein Gassensor beschrieben, der eine Diffusionsbarriere mit einem Platingehalt von bis zu 90 Gew.-% beinhaltet. Nachteilig daran ist vor allem die große dafür erforderliche Platinmenge, die sich negativ auf die Herstellungskosten des Gassensors auswirkt.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, mit geringen Mengen an Platin und ohne Veränderung des Diffusionsverhaltens herkömmlicher Diffusionsbarrieren eine Gleichgewichtseinstellung der Gaskomponenten zu ermöglichen, noch bevor diese die elektrochemische Pumpzelle des Sensorelements erreichen.

## Vorteile der Erfindung

[0006] Der erfindungsgemäße Gassensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß Gasbestandteile eines Gasgemischs auch bei fett eingestellten Verbrennungsgemischen trotz des damit verbundenen Sauerstoffmangels sehr genau bestimmt werden können. Dies wird dadurch erreicht, daß die Diffusionsbarriere einen vorgelagerten grobporösen Bereich aufweist, der ein

katalytisch aktives Material beinhaltet und einen feinporösen Bereich, der den eigentlichen Diffusionswiderstand bildet. Diese Anordnung ermöglicht eine katalytische Reaktion der Gasbestandteile untereinander, noch bevor diese die elektrochemische Pumpzelle des Sensorelements erreichen. [0007] Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind weitere vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensorelements möglich. Wird beispielsweise der Diffusionsbarriere nicht nur eine grobporöse Schicht vorgelagert, sondern der gesamte Bereich zwischen Gaseintrittsöffnung und Diffusionsbarriere mit einem grobporösen und katalytisch aktiven Material ausgefüllt, so wird die katalytische Wirkung der Schicht weiter verstärkt, ohne daß der Diffusionswiderstand in nennenswertem Umfang steigt.

[0008] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird ein grobporöser, der Diffusionsbarriere vorgelagerter und katalytisch aktiver Bereich dadurch erzeugt, daß eine über den auf der Großfläche des Sensorelements angeordneten Elektroden ausgebildete Schutzschicht zusätzlich auch die Gaseintrittsöffnung bedeckt. Dies ist eine besonders für den Herstellungsprozeß vorteilhafte Lösung.

## Zeichnung

[0009] Drei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Fig. 1 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel, Fig. 2 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel und Fig. 3 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel.

## Ausführungsbeispiele

[0010] Die Fig. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c, 11d, 11e und 11f aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a-11f werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminierten der mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt. Jede der Festelektrolytschichten 11a-11f ist aus sauerstoffionenleitendem Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit  $Y_2O_3$  teil- oder vollstabilisiertem  $ZrO_2$  ausgeführt.

[0011] Das Sensorelement 10 beinhaltet einen Meßgasraum 13 und beispielsweise in einer weiteren Schichtebene 11d einen Luftreferenzkanal 15, der an einem Ende aus dem planaren Körper des Sensorelements 10 herausführt und mit der Luftatmosphäre in Verbindung steht.

[0012] Auf der dem Meßgas unmittelbar zugewandten Großfläche des Sensorelements 10 ist auf der Festelektrolytschicht 11a eine äußere Pumpelektrode 20 angeordnet, die mit einer nicht dargestellten porösen Schutzschicht bedeckt sein kann und die kreisringförmig um eine Gaseintrittsöffnung 17 herum angeordnet ist. Auf der dem Meßgasraum 13 zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a befindet sich die dazugehörige innere Pumpelektrode 22, die angepaßt an die kreisringförmige Geometrie des Meßgasraums

13 ebenfalls kreisringförmig ausgeführt ist. Beide Pumpelektroden 20, 22 bilden zusammen eine Pumpzelle.

[0013] Gegenüber der inneren Pumpelektrode 22 befindet sich im Meßgasraum 13 eine Meßelektrode 21. Auch diese ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt. Eine dazugehörige Referenzelektrode 23 ist im Referenzgaskanal 15 angeordnet. Meß- und Referenzelektrode 21, 23 bilden zusammen eine Nernst- bzw. Konzentrationszelle.

[0014] Um zu gewährleisten, daß an den Elektroden eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Meßgaskomponenten erfolgt, enthalten alle verwendeten Elektroden ein katalytisch aktives Material, wie beispielsweise Platin, wobei das Elektrodenmaterial für alle Elektroden in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt wird, um mit den keramischen Folien zu versintern.

[0015] In den keramischen Grundkörper des Sensorelements 10 ist ferner zwischen zwei elektrischen Isolationschichten ein Widerstandsheizter 39 eingebettet. Der Widerstandsheizter dient dem Aufheizen des Sensorelements 10 auf die notwendige Betriebstemperatur.

[0016] Innerhalb des Meßgasraums 13 ist in Diffusionsrichtung des Meßgases der inneren Pumpelektrode 22 und der Meßelektrode 21 eine poröse Diffusionsbarriere 12 vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere 12 bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden 21, 22 diffundierenden Gases aus.

[0017] Wie schon eingangs erwähnt, ist eine Grundvoraussetzung für die Funktionstüchtigkeit eines amperometrischen Gassensors, daß auch bei hohen Sauerstoffkonzentrationen die elektrochemische Pumpzelle des Sensorelements stets in der Lage ist, den gesamten Gehalt an Sauerstoff aus dem Meßgasraum 13 zu entfernen. Der dabei maximal auftretende Sauerstoffgehalt ist der atmosphärische mit ungefähr 20 Vol.%. Da dieser jedoch zu einer Überlastung der elektrochemischen Pumpzelle führt, wird dem Meßgasraum 13 und damit auch der inneren Pumpelektrode 22 eine Diffusionsbarriere 12 vorgeschaltet, die zu einer Reduzierung des Sauerstoffgehaltes im Meßgasraum 13 durch Gasphasendiffusion führt.

[0018] Allerdings unterliegen auch die anderen im Abgas vorkommenden Gasbestandteile der Diffusion und die Zusammensetzung der im Meßgasraum 13 vorliegenden Gasatmosphäre ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Gaskomponenten. Dies führt vor allem bei einem fetten Abgas zu einer starken Anreicherung von Wasserstoff im Meßgasraum 13 und damit zu einem verfälschten Meßwert des Gassensors. Der Wasserstoffgehalt im Abgas läßt sich jedoch verringern, wenn an einer katalytisch aktiven Oberfläche der Wasserstoff mit oxidierenden Gasen wie Sauerstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird und somit eine thermodynamische Gleichgewichtseinstellung der Gasbestandteile untereinander gewährleistet ist.

[0019] Um eine derartige Vorkatalyse zu bewerkstelligen, weist die Diffusionsbarriere 12 einen grobporösen, katalytisch aktiven Bereich 14 auf. Dieser ist der Diffusionsbarriere 12 in Strömungsrichtung des Gasgemisches vorgelagert. Die Porosität ist so gewählt, daß dem eindringenden Gasgemisch nur ein unwesentlicher Diffusionswiderstand entgegen gesetzt wird; die Schichtdicke sollte jedoch ein gewisses Minimum nicht unterschreiten, um einen intensiven Kontakt des Gasgemisches mit der katalytisch aktiven Oberfläche des grobporösen Bereiches zu ermöglichen.

[0020] Der grobporöse katalytisch aktive Bereich 14 enthält als katalytisch aktive Komponenten Metalle wie Pt, Ru, Rh, Pd, Ir oder eine Mischung derselben.

[0021] Während des Herstellungsprozesses können die katalytisch aktiven Komponenten entweder einer Druckpaste, aus der der grobporöse katalytisch aktive Bereich 14

mittels eines Druckvorganges erzeugt wird, als Pulver zugesetzt werden oder die katalytische Aktivierung erfolgt durch das Imprägnieren des bereits gesinterten grobporösen katalytisch aktiven Bereiches mit einer Metallsalzlösung und einer anschließenden Wärmebehandlung auf an sich bekannte Weise.

[0022] In Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sensorelements dargestellt, wobei die Fig. 2 einen Ausschnitt des in Fig. 1 dargestellten Sensorelements darstellt. Hier umfaßt der grobporöse katalytisch aktive Bereich 14a zumindest teilweise den der Diffusionsbarriere 12 vorgelagerten Raum, er kann aber auch, wie in Fig. 2 dargestellt, den gesamten Bereich zwischen Diffusionsbarriere 12 und Gaseintrittsöffnung 17 einnehmen.

Durch die so verlängerte Weglänge der eindringenden Gase innerhalb des grobporösen katalytisch aktiven Bereiches 14a ist eine katalytische Gleichgewichtseinstellung der Gaskomponenten untereinander gewährleistet. Dies ist vor allem deshalb wichtig, weil beispielsweise die Gleichgewichtseinstellung des Wassergasgleichgewichtes unter den im Abgas vorherrschenden Bedingungen nur langsam erfolgt.

[0023] In Fig. 3 ist eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sensorelements dargestellt, wobei die Fig. 3 ebenfalls einen Ausschnitt des in Fig. 1 dargestellten Sensorelements darstellt.

[0024] Die auf der Großfläche des Sensorelements angeordnete äußere Pumpelektrode 20 ist dabei mit einer grobporösen Schutzschicht 16 bedeckt, die die Elektrode vor dem Zutritt fester Verunreinigungen, wie beispielsweise Rußpartikel, schützt. Wird die Schutzschicht 16 mit katalytisch aktiven Komponenten versehen und zusätzlich über der Gaseintrittsöffnung 17 aufgebracht, so dient der die Gaseintrittsöffnung 17 bedeckende Bereich der Schutzschicht 16 als grobporöser Bereich der Diffusionsbarriere 12. Diese Anordnung zeichnet sich durch eine einfache Herstellung aus, da kein zusätzlicher Verfahrensschritt nötig ist.

[0025] Da die Einstellung des Gleichgewichtes der Gaskomponenten durch Schwefeloxide im Abgas gehemmt wird, wird dem grobporösen katalytisch aktiven Bereich 14, 14a, 16 darüber hinaus eine oder mehrere Substanzen zugesetzt, die Schwefeloxide aus dem eindringenden Abgas entfernen. Dies kann beispielsweise Bariumnitrat sein.

[0026] Es ist ausdrücklich anzumerken, daß sich die Anwendung eines katalytisch aktiven und grobporösen Bereiches einer Diffusionsbarriere zur Vorkatalyse bei Abgassensoren nicht auf die aufgeführten Ausführungsbeispiele beschränkt ist, sondern auch bei Mehrkammersensoren, bei Sensoren mit mehreren Pump- und Konzentrationszellen oder Sensoren mit stirnseitig angeordneten Gaseintrittsöffnungen zum Einsatz kommen kann. Darüber hinaus kann eine derartige grobporöse katalytisch aktive Schicht 14, 14a, 16 auch dem feinporösen Bereich der Diffusionsbarriere 12 nachgeordnet sein.

#### Patentansprüche

1. Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit mindestens einem Meßgasraum und mindestens einer Gaseintrittsöffnung, über die das Gasgemisch dem Meßgasraum zuführbar ist, und mindestens einer zwischen Gaseintrittsöffnung und Meßgasraum angeordneten Diffusionsbarriere, wobei die Diffusionsbarriere mindestens einen Bereich aufweist, der ein katalytisch aktives Material zur Einstellung des Gleichgewichtes im Gasgemisch beinhaltet, dadurch gekennzeichnet, daß die Dif-

fusionsbarriere (12) einen grobporösen und einen feinporösen Abschnitt aufweist.

2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich der grobporöse Abschnitt (14, 14a, 16) der Diffusionsbarriere (12) auf einer der Gaseintrittsöffnung (17) zugewandten Seite der Diffusionsbarriere (12) und der feinporöse Bereich auf einer dem Meßgasraum (13) zugewandten Seite der Diffusionsbarriere (12) befindet.

3. Sensorelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der grobporöse Abschnitt (14, 14a, 16) der Diffusionsbarriere (12) das katalytisch aktive Material enthält.

4. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der grobporöse Abschnitt (14a) der Diffusionsbarriere (12) die Gaseintrittsöffnung (17) im wesentlichen ausfüllt.

5. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der grobporöse Abschnitt (16) der Diffusionsbarriere (12) auf der dem Gasgemisch ausgesetzten Außenfläche des Sensorelements aufgebracht ist und daß der grobporöse Abschnitt (16) der Diffusionsbarriere (12) eine auf der Außenfläche des Sensorelements angeordnete Außenelektrode (20) und die Gaseintrittsöffnung (17) bedeckt.

6. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der grobporöse Abschnitt (14, 14a, 16) der Diffusionsbarriere (12) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% des katalytisch aktiven Materials in feinstverteilter Form enthält.

7. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material ein Metall aus der Gruppe Pt, Ru, Rh, Pd, Ir oder eine Mischung davon enthält.

8. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (12) ein Material enthält, das Schwefeloxide aus dem Gasgemisch entfernt.

9. Sensorelement nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Material, das Schwefeloxide aus dem Gasgemisch entfernt, Bariumnitrat ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

- Leerseite -

